

For N fermioner kan bølgefunktjonen uttrykkes ved hjelp av en

Slater-determinant : (J.C. Slater, 1929)

$$\Psi_A(1,2,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(1) & \Psi_1(2) & \dots & \Psi_1(N) \\ \Psi_2(1) & \Psi_2(2) & \dots & \Psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(1) & \Psi_N(2) & \dots & \Psi_N(N) \end{vmatrix}$$

- Med $N=2$: $\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_1(1)\Psi_2(2) - \Psi_1(2)\Psi_2(1) \}$ (OK)
- Ombytte av koordinater for to fermioner, f.eks. $1 \leftrightarrow 2$, tilsvarer ombytte av to kolonner, som gir fortegnsskifte og antisymm. Ψ_A (OK)
- Med to identiske enpartikkeltilstander, f.eks. $\Psi_1 = \Psi_2$, er to rader identiske; da er determinanten lik null og $\Psi_A = 0$ (OK)
- Med normerte enpartikkeltilstander Ψ_j blir $\Psi_A(1,2,\dots,N)$ også normert, med faktoren $1/\sqrt{N!}$
- Minner om at hver enpartikkeltilstand $\Psi_j(n)$ avhenger av både romlige koordinater \vec{r}_n og spinnkoordinat s_n , dvs

$$\Psi_j(n) = \phi_j(\vec{r}_n) \cdot \chi_{m_s}(s_n)$$

med romlig orbital $\phi_j(\vec{r}_n)$ og spinnfunksjon $\chi_{m_s}(s_n)$.

Med elektroner er alltid $s_n = 1/2$ og $m_s = \pm 1/2$.

De to mulige verdiene $m_s = 1/2$ og $m_s = -1/2$ betyr at en gitt romlig orbital $\phi_j(\vec{r}_n)$ kan okkuperes av inntil 2 elektroner.

- Tillegg 6 : Atomer og molekyler. I stor grad orienteringsstoff i dette kurset. Leses på egen hånd.

En fullstendig løsning av TUSL, $H\Psi = E\Psi$, for et molekyl innebærer å finne energieigenverdier E_α og tilhørende mangepartikkel tilstander $\Psi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots; m_{s1}, m_{s2}, \dots)$. Her er $\{\vec{r}_i\}$ elektronkoordinater, $\{\vec{R}_A\}$ kjernekoordinater og $\{m_{si}\}$ spinkoordinat.

$$H = K + V$$

$$K = \sum_i K_i + \sum_A K_A = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_A -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$$

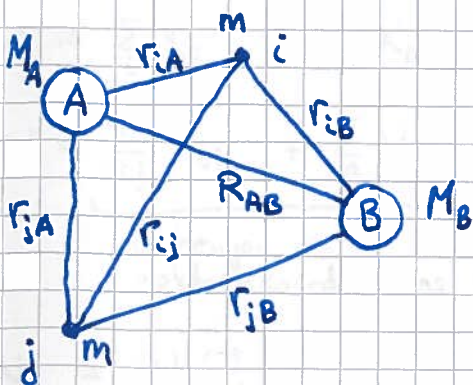
$$V = \sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{A < B} V_{AB} + \sum_{iA} V_{iA} + V_{\text{ext}}$$

$$V_{ij} = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{ij}, \quad V_{AB} = Z_A Z_B e^2 / 4\pi\epsilon_0 R_{AB}, \quad V_{iA} = -Z_A e^2 / 4\pi\epsilon_0 r_{iA}$$

V_{ext} = ert. eksternt potensial, f.eks. pga et ytre el. felt \vec{E}

Z_A = atomnr. til atom A ; M_A = massen til atom A (kjerne A)

$r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ osv $m =$ elektronmassen



Grunntilstanden (GS) er pr def den bølgefunk. Ψ som minimerer systemets totale energi E :

(III)

$$E_{GS} = \min_{\{\Psi\}} E = \min_{\{\Psi\}} \int \Psi^* H \Psi d\tau$$

der $d\tau$ representerer samtlige koordinater (romlige og spinn).

Stasjonære punkter for en funksjon $f(x)$ er gitt ved $df/dx = 0$;
 f_{\min} der $d^2f/dx^2 > 0$.

Tilsvarende kan E_{GS} bestemmes med et variasjonsprinsipp,

$$\frac{\delta}{\delta\Psi} \left\{ \int \Psi^* H \Psi d\tau \right\} = 0$$

funksjonal-
derivert

en funksjonal av Ψ , som igjen er en
funksjon av de ulike koordinatene

Eksakte løsninger i praksis ikke mulig å finne.

Approximasjoner må til.

Born - Oppenheimer - tilnærmelsen

$M_A \gg m \Rightarrow v_A \ll v_e \Rightarrow$ antar kjernene i ro; \vec{R}_A blir parametre i TUSL

$$\Rightarrow K \approx \sum_i K_i; \quad \sum_A K_A \approx 0$$

$$V = \underbrace{\sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{iA} V_{iA}}_{\text{avhenger av elektronkoordinatene } \vec{r}_i} + \underbrace{\sum_{A < B} V_{AB} + V_{\text{ext}}}_{= \tilde{V}_{\text{ext}}; \text{ uavhengig av } \vec{r}_i}$$

$$\Rightarrow \Psi = \Psi(\underbrace{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots}_{\text{variable}}; \underbrace{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots}_{\text{parametre}})$$

Spinn

Vi antar her at H ikke avhenger av elektronenes spinn.

Vi studerer her kun systemer med partall elektroner, der elektronene okkuperer molekylorbitalene parvis i grunntilstanden. Har typisk "fulle skall".

Totalt spinn blir dermed $S=0$. Har da selvsagt også $S_z=0$.

Kaller tilstanden en singlett. (Ingen degenerasjon.)

$$(s=1/2; S=|S|= \sqrt{3/4} \hbar)$$

(Med oddetall elektroner blir typisk $S=1/2$, med to mulige verdier for S_z , $+1/2$ og $-1/2$. Kalles en dublett.)

Ikke-vekselvirkende elektroner

$$V_{ij} = 0; \quad H = \sum_i h_i + \tilde{V}_{ext}; \quad h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_A V_{iA}$$

$$\Rightarrow \sum_i h_i \Psi = (E - \tilde{V}_{ext}) \Psi = \tilde{E} \Psi$$

\Rightarrow separabelt problem, med løsninger på produktform

$$\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \psi_N(\vec{r}_N)$$

$$h_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i; \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Her kan antisymmetri og Pauliprinsipp iværetas ved å lage en Slater-determinant med utgangspunkt i enpartikkeltilstandene ψ_i .

(Men grunntilstanden er fastlagt for de N elektronene når $N/2$ orbitaler ϕ_i med lavest mulig energi er funnet.)

Hartree - tilnærmelsen

(113)

En slags "midlere felt" - teori ("mean field theory") der hvert elektron antas å befinne seg i et effektivt potensial fra de $N-1$ resterende elektronene.

Elektron nr j i posisjon \vec{r}_j vekselvirker med elektron nr i , som beskrives av ladningsfettethet $-e \cdot |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2$, dvs ladning $dq_i = -e |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3 r_i$ i volumelementet $d^3 r_i$.

Gir følgende bidrag til pot. energi ("Hartree-potensialet"):

$$dV_H^i(\vec{r}_j) = \frac{e^2 |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3 r_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad ; \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

Elektron nr j "opplever" dermed et totalt Hartree-potensial:

$$V_H(\vec{r}_j) = \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2 |\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 d^3 r_i}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jA}} \quad \left. \vphantom{V_H(\vec{r}_j)} \right\} \text{Hartree-ligningene}$$

TUSL for elektron nr j blir:

$$h_j \Psi_j(\vec{r}_j) = \epsilon_j \Psi_j(\vec{r}_j) \quad ; \quad h_j = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V_H(\vec{r}_j)$$

Dette er N koblede ikke-lineære integro-differensial-ligninger.

Løses typisk iterativt:

1. Velg startpotensial $V_H^{(0)}$
2. Løs de N lign. (TUSL). Gir $\{\epsilon_j\}^{(0)}$ og $\{\Psi_j\}^{(0)}$
3. Beregn $V_H^{(1)}$ fra $\{\Psi_j\}^{(0)}$, dvs $N/2$ orbitaler som tilsvarer de laveste energieigenverdiene

Gjenta 2 og 3 inntil selvkonsistens: $\{\Psi_j\}^{(n)} \approx \{\Psi_j\}^{(n-1)}$

Regnetid: $\tau_H \sim N^3$

Hartree-Fock - tilnærmingen

(114)

Grunntilstanden beregnes ved å minimere energien mhp

Sløker-determinanter:

$$E_{GS}^{HF} = \min_{\{\Psi_{HF}\}} \int \Psi_{HF}^* H \Psi_{HF} d\tau$$

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

Gir automatisk antisymmetrisk bølgefunksjon Ψ_{HF} .

Enpartikkeltilstandene $\psi_i(\vec{r}, m_s)$ bestemmes iterativt, på samme måte som i Hartree-metoden, men med litt andre ligninger. $\tau_{HF} \sim N^4$.

Tetthetsfunksjonalteori (DFT)

Baserer seg på to teoremer formulert av Hohenberg og Kohn på 1960-tallet:

- E_{GS} er en unik funksjonal av elektrontettheten $n(\vec{r})$ (GS = grunntilstanden)
- $E_{GS} = E[n_{GS}]$, der $n_{GS}(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\phi_i(\vec{r})|^2$ er elektrontettheten som tilsvører den eksakte løsningen av Schrödingerligningen, gitt ved $\{\phi_i(\vec{r})\}$

[W. Kohn Nobelprisen i kjemi i 1998 "for his development of DFT"]

Gir de såkalte Kohn-Sham-ligningene, som i form er de samme som Hartree-ligningene, men som i tillegg inneholder et såkalt "exchange-correlation" potensial V_{xc} , som beskriver alle de "egentlige" mangepartikkelbidragene til den totale energien:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_H + V_{xc}\right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i$$

Her er V_{xc} ikke eksakt kjent, men "velfungerende" approksimasjoner finnes!

Fordel med DFT: $\tau_{DFT} \sim N^3 \Rightarrow$ Mye brukt metode i fysikk og kjemi.

LCAO: Linear combination of atomic orbitals

(115)

Hvordan ser enpartikkeltilstander Ψ_i (molekylorbitaler, MO) i et molekyl ut? Ikke unemelig å sette på en linearkombinasjon av atomære orbitaler som ligner på de kjente bølgefunksjonene for H-atomet:

$$\Psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (i = 1, 2, 3, \dots)$$

Ψ_i = MO nr i

ϕ_{μ} = atomorbital (basisfunksjon) nr μ

$c_{\mu i}$ = MO-koeffisienter som angir i hvor stor grad ϕ_{μ} bidrar til Ψ_i

For hvert element (H, He, Li, ...) velges et basissett $\{\phi_{\mu}\}$ med K basisfunksjoner $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_K$. Større K gir typisk større nøyaktighet (bedre MO), men samtidig et "fyngre" numerisk problem.

For molekyl med N elektroner er nå grunntilstanden festlagt ved et sett av $M \times N/2$ MO-koeffisienter $\{c_{\mu i}\}$; $\mu = 1, 2, \dots, M$; $i = 1, 2, \dots, N/2$ som gir lavest totalenergi med to elektroner i hver MO $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_{N/2}$. (Ett med spinn opp og ett med spinn ned; vi antar at GS er en singlett med $S = 0$.)

Vi vet at H-atomets bølgefunksjoner inneholder $e^{-\alpha r}$, så det er i utgangspunktet naturlig å bruke såkalte Slater-orbitaler, med radialdel på formen $R(r) \sim r^n e^{-\alpha r}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), som basisfunksjoner.

Av diverse "numerisk/tekniske" årsaker brukes minst like ofte såkalte Gauss-orbitaler, på formen

$$\phi(\vec{r}) = G x^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}$$

sentrert på det aktuelle atomet, og med $a, b, c = 0, 1, 2, 3, \dots$.

s-orbitaler, $l=0$: $a=b=c=0$; $\phi \sim e^{-\alpha r^2}$

p-orbitaler, $l=1$: $a=1, b=c=0$; $\phi \sim x e^{-\alpha r^2} \sim p_x$ osv

d-orbitaler, $l=2$: $a+b+c=2$; f.eks. $a=b=1, c=0$;
 $\phi \sim x y e^{-\alpha r^2} \sim d_{xy}$; $c=2$; $\phi \sim z^2 e^{-\alpha r^2} \sim d_{z^2}$

Programpakker som Spartan bruker typisk 6 basisfunksjoner for en gitt kombinasjon ($n; l=2$), dvs 3d, 4d etc, siden $a+b+c=2$ gir de 6 variantene $x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$. Merk at bare 5 av disse er uavhengige d-orbitaler, fordi lineærkombinasjonen $(x^2+y^2+z^2)e^{-\alpha r^2} = r^2 e^{-\alpha r^2}$ er kulesymmetrisk, og dermed egentlig en s-orbital. Dette er i tråd med degenerasjonsgraden $2l+1$ pga at $m_l = -l, \dots, l$.

Et konkret eksempel:

Cytosin, $C_4 H_5 N_3 O$, en av fire aminobaser i DNA, med basissettet 3-21G(*)

H: 1s, 2s $\Rightarrow 2 \cdot 5 = 10$ basisfunksjoner

C: 1s, 2s, 2p (dvs $2p_x, 2p_y, 2p_z$), 3s, 3p $\Rightarrow 9 \cdot 4 = 36$

N: som C $\Rightarrow 9 \cdot 3 = 27$

O: som C $\Rightarrow 9 \cdot 1 = 9$

Dvs, hver MO er en lineærkombinasjon av $M=82$ basisfunksjoner.

Antall elektroner er $6 \cdot 4 + 1 \cdot 5 + 7 \cdot 3 + 8 \cdot 1 = 58$.

Med 82 basisfunksjoner kan det lages 82 uavhengige MO. Av disse er 29 okkupert med 2 elektroner i hver, mens 53 er tomme, og slik at totalenergien er minst mulig. Det er i alt 82^2 MO-koeffisienter $C_{\mu i}$; mange av disse er gjerne lik null (av symmetrigrunner).

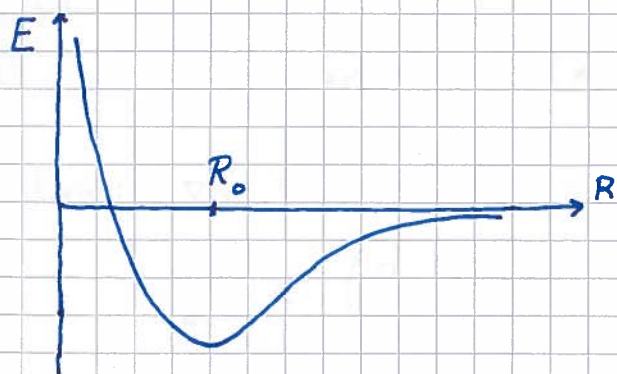
Videre beregninger :

Anta at grunnfilstanden er beregnet (f.eks. med Hartree-Fock-metoden og et passende basissett) for et molekyl (molekylært system) med faste kjerneposisjoner $\{\vec{R}_j\}$.

- Hvordan beregne molekyls likevektsgeometri?
- Hvordan beregne molekyls vibrasjonsfrekvenser?
- Hvordan studere kjemiske reaksjoner og likevekter med beregninger?

Geometrioptimering

Ser på toatomig molekyl:



- minimal energi E når $R = R_0 =$ bindingslengden
- ser at $E'(R_0) = 0$ og $E''(R_0) > 0$

Beregner R_0 med iterativt skjema :

1. Gjøtt/Velg $R^{(1)}$
2. Beregn $E(R^{(1)})$, $E'(R^{(1)})$ og $E''(R^{(1)})$
3. $R^{(2)} = R^{(1)} - E'(R^{(1)})/E''(R^{(1)})$

Gjenta 2 og 3 inntil konvergens ("selvkonsistent") : $R^{(n)} \approx R^{(n-1)}$

Vedr. 3: Rekkeutvikler nær R_0 : $E(R) \approx E(R_0) + \frac{1}{2}(R-R_0)^2 E''(R_0)$

$\Rightarrow E'(R) \approx E'(R_0) + (R-R_0)E''(R_0) = (R-R_0)E''(R_0)$ og $E''(R) \approx E''(R_0)$

$\Rightarrow R_0 \approx R - E'(R)/E''(R_0) \approx R - E'(R)/E''(R)$

Generalisering til system med A atomer, dvs $3A$ koordinater:

(118)

$$\mathbf{R} \rightarrow \vec{\mathbf{R}} = (x_1, y_1, z_1, \dots, x_A, y_A, z_A)$$

$$E' \rightarrow \nabla E = (\partial E / \partial x_1, \dots, \partial E / \partial z_A)$$

$$E'' \rightarrow \mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial y_1} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial z_A} \\ \vdots & & & \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial z_A^2} \end{pmatrix} \quad \text{Hessian-} \\ \text{matrisen}$$

$$\vec{\mathbf{R}}^{(n)} = \vec{\mathbf{R}}^{(n-1)} - (\nabla E)^{(n-1)} \cdot [\mathcal{H}^{(n-1)}]^{-1}$$

(Newton-Raphsons metode)

Eks: Finn (x^*, y^*) som minimerer $f(x, y) = x^2 + 2y^2$.

Velg startverdier $(x_1, y_1) = (3, 3)$.

$$\text{Løsn: } \nabla f = (2x, 4y)$$

$$f'' = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \Rightarrow [f'']^{-1} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow (x_2, y_2) = \underbrace{(2 \cdot 3, 4 \cdot 3)}_{(3, 3)} \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/4 \end{pmatrix} = (3, 3) - (3, 3) = \underline{\underline{(0, 0)}} \\ = (x^*, y^*)$$